

明 細 書

加工用熱延鋼板およびその製造方法

技術分野

本発明は時効後B H性に優れる加工用熱延鋼板およびその製造方法に関する。

本願は、2003年9月24日に出願された日本国特許出願第2003-332013号に対し優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

近年、自動車の燃費向上などのために軽量化を目的として、A1合金等の軽金属や高強度鋼板の自動車部材への適用が進められている。ただし、A1合金等の軽金属は比強度が高いという利点があるものの鋼に比較して著しく高価であるためその適用は特殊な用途に限られている。従ってより安価かつ広い範囲に自動車の軽量化を推進するためには鋼板の高強度化が必要とされている。

材料の高強度化は一般的に成形性（加工性）等の材料特性を劣化させるため、材料特性を劣化させずに如何に高強度化を図るかが高強度鋼板開発のカギになる。特に内板部材、構造部材、足廻り部材用鋼板に求められる特性としてはバーリング加工性、延性、疲労耐久性および耐食性等が重要であり高強度とこれら特性を如何に高次元でバランスさせるかが重要である。

例えば、特開2000-169935号公報、特開2000-169936号公報では、前記したように高強度化と諸特性、特に成形性を両立するために鋼のミクロ組織中に残留オーステナイトを含むことで成形中にTRIP（Transformation Induced Plasticity）現象を発現させることで飛躍的に成形性（延性および深絞り性）を向上させたTRIP鋼が開示されている。

当該技術は590MPa程度の強度レベルでは残留オーステナイトのTRIP現象で35%を超える破断伸びと優れた深絞り性（LDR：限界絞り比）を示す。

しかし、370～540 MPaの強度範囲の鋼板を得るためには必然的にC, Si, Mn等の元素を低減させなければならずC, Si, Mn等の元素を370～540 MPaの強度範囲のレベルまで低減するとTRIP現象を得るために必要な残留オーステナイトを室温でミクロ組織中に保つことができないという問題点がある。従って、現状で270～340 MPa級程度の鋼板が使われている部材に540 MPa級以上の高強度鋼板を適用することはプレス現場での操業、設備改善の前提なしでは難しく、当面は370～490 MPa級程度の鋼板の使用がより現実的な解決策となる。一方、自動車車体軽量化を達成するためのゲージダウンへの要求は近年益々高まっており、ゲージダウンを前提にいかにしてプレス品強度を維持するかが車体軽量化の課題である。

このような課題を解決する手段としてプレス成形時には強度が低く、プレスによるひずみの導入と後の焼き付け塗装処理にてプレス品の強度を向上させるBH鋼板が提案されている。

BH性を向上させるためには固溶CやNの増加させることが有効であるが、一方でこれら固溶元素の増加は常温での時効劣化を悪化させる。このためBH性と耐常温時効劣化を両立させることが重要な技術となる。

以上のような必要性から、例えば特開平09-278697号公報、特開平2000-028141号公報では、固溶Nの増加によりBH性を向上させ、結晶粒細粒化により増加した粒界面積の効果で常温における固溶C, Nの拡散を抑制することでBH性と耐常温時効劣化を両立させる技術が開示されている。

しかしながら、結晶粒の細粒化は降伏点の上昇を招き、プレス成形性を劣化させる恐れがある。また、固溶Nを増加させることはBH量の増加には有利であるものの時効による降伏点伸びの出現による時効後のBH量の著しい減少が懸念される。

発明の開示

本発明は、低降伏比で優れたプレス成形性を有するとともに時効によるBH量の低下が少ないので安定して60 MPa以上のBH量が得られる370～490 MPa級の強度範囲の時効後BH性に優れる加工用熱延鋼板およびその製造方法

に関する。すなわち、本発明は、 $370 \sim 490 \text{ MPa}$ 級の引張強度の鋼板であってもプレスによるひずみ導入と塗装焼き付け処理により $540 \sim 640 \text{ MPa}$ 級鋼板を適用した場合と同等のプレス品強度を安定して得ることができる時効後BH性に優れる加工用熱延鋼板およびその鋼板を安価に安定して製造できる方法を提供することを目的とする。

本発明者らは、現在通常に採用されている製造設備により工業的規模で生産されている $370 \sim 490 \text{ MPa}$ 級鋼板の製造プロセスを念頭において、時効後BH性（時効によるBH量の減少が少ない）に優れかつ優れたプレス成形性を備えた鋼板を得るために鋭意研究を重ねた。

その結果、 $C = 0.01 \sim 0.2\%$ 、 $Si = 0.01 \sim 0.3\%$ 、 $Mn = 0.1 \sim 1.5\%$ 、 $P \leq 0.1\%$ 、 $S \leq 0.03\%$ 、 $Al = 0.001 \sim 0.1\%$ 、 $N \leq 0.006\%$ 、を含み、残部がFe及び不可避免の不純物からなる鋼板であって、そのミクロ組織が主相であるポリゴナルフェライトと硬質第二相を有し、硬質第二相の体積分率が $3 \sim 20\%$ であり、硬度比（硬質第二相硬度／ポリゴナルフェライト硬度）が $1.5 \sim 6$ であり、粒径比（ポリゴナルフェライト粒径／硬質第二相粒径）が 1.5 以上であることが非常に有効であることを新たに見出し、本発明を完成させた。

即ち、本発明の要旨は、以下の通りである。

本発明にかかる熱延鋼板は、質量％にて、 $C = 0.01 \sim 0.2\%$ 、 $Si = 0.01 \sim 0.3\%$ 、 $Mn = 0.1 \sim 1.5\%$ 、 $P \leq 0.1\%$ 、 $S \leq 0.03\%$ 、 $Al = 0.001 \sim 0.1\%$ 、 $N \leq 0.006\%$ 、残部として、Fe及び不可避免の不純物を含有し、そのミクロ組織が、主相であるポリゴナルフェライトと硬質第二相を有し、硬質第二相の体積分率が $3 \sim 20\%$ であり、硬度比（硬質第二相硬度／ポリゴナルフェライト硬度）が $1.5 \sim 6$ であり、粒径比（ポリゴナルフェライト粒径／硬質第二相粒径）が 1.5 以上である。

本発明の前記態様によれば、時効後BH性に優れる加工用熱延鋼板が実現できる。この熱延鋼板は、低降伏比で優れたプレス成形性を有し、かつ鋼板製造後に自然時効が進行するような環境に晒された場合でも安定して 60 MPa 以上のBH量が得られる。このため、 $370 \sim 490 \text{ MPa}$ 級の引張強度の鋼板であって

もプレスによるひずみ導入と塗装焼き付け処理により540～640MPa級鋼板を適用した場合と同等のプレス品強度を安定して得ることができる。このように、本発明は、工業的価値が高い発明であると言える。

前記態様では、さらに、質量%にて、 $B=0.0002\sim0.002\%$ 、 $Cu=0.2\sim1.2\%$ 、 $Ni=0.1\sim0.6\%$ 、 $Mo=0.05\sim1\%$ 、 $V=0.02\sim0.2\%$ 、 $Cr=0.01\sim1\%$ 、から選択される一種または二種以上を含有してもよい。

前記態様では、さらに、質量%にて、 $Ca=0.0005\sim0.005\%$ 、 $REM=0.0005\sim0.02\%$ 、の一種または二種を含有してもよい。

前記態様では、亜鉛めっきが施されてもよい。

本発明にかかる熱延鋼板の製造方法は、質量%にて、 $C=0.01\sim0.2\%$ 、 $Si=0.01\sim0.3\%$ 、 $Mn=0.1\sim1.5\%$ 、 $P\leq 0.1\%$ 、 $S\leq 0.03\%$ 、 $Al=0.001\sim0.1\%$ 、 $N\leq 0.006\%$ 、残部として、Fe及び不可避免的不純物を含有する鋼片を粗圧延することによって粗バーとする工程と、最終段とその前段での圧下率の合計が25%以上かつ最終段の圧下率が1～15%であり、かつ終了温度が A_{r3} 変態点温度以上(A_{r3} 変態点温度+100℃)以下の温度域である条件で、前記粗バーを仕上げ圧延し圧延材とする工程と、圧延材を A_{r3} 変態点温度未満 A_{r1} 変態温度以上の温度域に1～15秒保持し、その後350℃まで100℃/sec以上の冷却速度で冷却して熱延鋼板とし、350℃未満で巻き取る工程と、を有する。

前記態様では、仕上げ圧延の開始温度を(A_{r3} 変態点温度+250℃)以上としてもよい。

前記態様では、粗バーを仕上げ圧延する工程を開始するまでの間、および／または粗バーを仕上げ圧延する工程中に粗バーまたは圧延材を加熱してもよい。

前記態様では、鋼片を粗圧延する工程の終了時点から粗バーを仕上げ圧延する工程の開始時点までの間に、デスケリングを行ってもよい。

前記態様では、得られた熱延鋼板を亜鉛めっき浴中に浸漬させて鋼板表面を亜鉛めっきしてもよい。

前記態様では、亜鉛めっき後、合金化処理してもよい。

図面の簡単な説明

図 1 は、鋼板試料の硬度比を硬質第二相の体積分率でプロットした図である。

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明に至った基礎的研究結果について説明する。

時効後 B H 性と鋼板のミクロ組織との関係を調査するために次のような実験を行った。表 1 に示す鋼成分の鋳片を溶製し様々な製造プロセスで製造した 2 mm 厚の鋼板を準備し、それらについて時効後 B H 性とミクロ組織を調査した。

表 1

(質量%)

C	Si	Mn	P	S	Al	N
0.068	0.061	1.22	0.009	0.001	0.034	0.0029

時効後 B H 性は以下の手順に従い評価した。それぞれの鋼板より J I S Z 2 2 0 1 に記載の 5 号試験片を切出し、これら試験片に 1 0 0 ℃×6 0 分の人工時効処理を施した。その後、さらに 2 % の引張予ひずみを試験片に付与した後、1 7 0 ℃×2 0 分の塗装焼き付け工程に相当する熱処理を施してから再度引張試験を実施した。引張試験は J I S Z 2 2 4 1 の方法に従った。

ここで、時効後 B H 性に優れるとは人工時効処理後の B H 量が大きいことを示している。また、B H 量とは、再引張での上降伏点から 2 % の引張り予ひずみの流動応力を差し引いた値と定義される。

一方、ミクロ組織の調査は以下の方法により行った。鋼板の板幅 (W) の 1 / 4 W もしくは 3 / 4 W 位置より切出した試料を圧延方向断面に研磨し、ナイトール試薬を用いてエッチングした。光学顕微鏡を用い 2 0 0 ~ 5 0 0 倍の倍率で観察された表層下 0 . 2 mm、板厚 (t) の 1 / 4 t、1 / 2 t における視野の写真により撮影した。

ミクロ組織の体積分率とは、上記した金属組織写真において面積分率で定義される。次にポリゴナルフェライトおよび第二相の平均粒径の測定は、J I S G 0

5 5 2 記載の比較法等を用いて行った。この比較法等により得られた測定値より求めた粒度番号 G より、断面積 1 mm^2 当たりの結晶粒の値 m を $m = 8 \times 2^G$ より求め、この m より $d_m = 1/\sqrt{m}$ で得られる平均粒径 d_m をポリゴナルフェライトおよび第二相の平均粒径と定義する。

なお、平均粒径の測定としては、前記の光学顕微鏡を用いて観察した画像を画像処理装置等の取り込み、円相当径として得られる値としても構わない。ポリゴナルフェライトそして、第二相と主相であるポリゴナルフェライトと第二相の粒径比とはポリゴナルフェライトの平均粒径 (d_m) / 第二相の平均粒径 (d_s) と定義する。

さらに、硬質第二相と主相であるポリゴナルフェライトとの硬度比は硬質第二相のピッカース硬度 ($H_v(s)$) / 主相のピッカース硬度 ($H_v(m)$) と定義する。硬質第二相と主相のピッカース硬度は共に J I S Z 2 2 4 4 に記載の方法にてそれぞれ 10 点以上測定しそのそれぞれの最大値および最小値を除外した後の平均値である。

上記の方法にて時効後 B H 量と第二相の体積分率および硬度比を測定し、得られた結果を図 1 に示す。ここで、図中では、硬質第二相の体積分率が 3 ~ 20 % かつ硬度比が 1.5 ~ 6 である鋼板は、丸印でプロットされ、それ以外の鋼板は、四角印でプロットされている。また鋼板の時効後 B H 量が、その鋼板のプロット点内に数値として示されている。

またプロット点近傍には、鋼板のミクロ組織が記載されている。図 1 中、P F はポリゴナルフェライト、B F はベイニティックフェライト、M はマルテンサイト、B はベイナイト、P はパーライトをそれぞれ示す。

図 1 に示すように、時効後 B H 量と第二相の体積分率および硬度比は非常に強い相関があり、第二相の体積分率が 3 ~ 20 % かつ硬度比が 1.5 ~ 6 の場合、時効後 B H 量が 60 MPa 以上となることを新たに知見した。

このメカニズムは必ずしも明らかではないが、ミクロ組織に硬質第二相を最適な状態（体積分率、硬度比）で含む場合、その製造時に硬質第二相が低温で変態するため多数の可動転位が導入されている。この可動転位がある程度導入されていれば時効後であっても降伏点伸びの発生や降伏点の上昇が抑制され、加工によ

るひずみが有効にBH量に反映されるためと推測される。

本発明における鋼板のミクロ組織について更に詳細に説明する。

本発明において、ミクロ組織は必然的にポリゴナルフェライトと硬質第二相からなっており、硬質第二相とはマルテンサイトまたはベイナイトである。硬質第二相がマルテンサイトであると、ベイナイトに比べて体積膨張が大きく可動転位の導入量が多いため、より降伏点を低下させBH量を増大させることができるので、硬質第二相はマルテンサイトが望ましい。ただし、不可避免的に含有される3%程度までの残留オーステナイトは許容される。

前記の如く、加工性と優れた時効後BH性とを両立させるためには、第二相の体積分率3~20%で、硬度比1.5~6.0以上が必要である。

時効後でも高いBH量を得るためには、硬質第二相が3%未満では時効後でも降伏点伸びを発生させずBH量を低下させないだけの可動転位を得ることができず、20%を超えると主相であるポリゴナルフェライトの体積分率が減少し加工性が劣化する。従って、第二相の体積分率は3~20%とする。

硬質第二相は主相であるポリゴナルフェライトに対して硬度比が1.5未満では時効後でも降伏点伸びを発生させずBH量を低下させないだけの可動転位を得ることができず、6を超えてもその効果は飽和する。従って、硬度比は1.5~6とする。

一方、優れた加工性を得るために主相はポリゴナルフェライトとするが、この効果を得るためには、ポリゴナルフェライトと第二相の粒径比が1.5以上であることが必要である。ポリゴナルフェライトと第二相の粒径比が1.5未満では硬質な第二相の影響により延性が低下する。なお、硬質第二相がマルテンサイトのように溶質元素が濃縮され硬度が上昇した相となる場合は必然的に第二相の粒径が小さくなる傾向にあり、より一層、硬質な第二相の影響を受けにくくなり延性が改善されるので望ましくは粒径比が2.5以上である。

また、ポリゴナルフェライトの平均粒径が8 μ mを超えると降伏応力が低くなり、成形性が向上するので8 μ mよりも大きいことが望ましい。ポリゴナルフェライトの平均粒径の上限には特に言及しないが肌荒れ等の観点からは25 μ m以下が望ましい。

さらに、鋼板表面の最大高さ R_y が $15\mu\text{m}$ ($15\mu\text{m}R_y$, l (基準長さ: sampling length) 2.5mm , l_n (評価長さ: travelling length) 12.5mm) 以下であることが望ましい。これは、例えば金属材料疲労設計便覧、日本材料学会編、84ページに記載されている通り熱延または酸洗ままの鋼板の疲労強度は鋼板表面の最大高さ R_y と相関があることから明らかである。

本発明においては上記で評価した2%予ひずみでのBH量が優れるのみでなく、 $N \leq 0.006\%$ でも10%予ひずみでのBH量が40MPa以上、10%予ひずみでの引張強度の上昇代(ΔTS)が40MPa以上得られることも付記しておく。

続いて、本発明の化学成分の限定理由について説明する。

Cは、0.01%未満では時効劣化を抑制するのに十分な第二相の硬度、体積分率が得られないばかりでなく、鋼板中に固溶状態で存在できるC量が減少しBH量を低下させてしまう怖れがあるので0.01%以上とする。また、0.2%を超えて含有していると第二相の体積分率が増加し強度が上昇してしまい加工性が劣化するので、0.2%以下とする。さらに、ある程度の穴抜け性を必要とする場合は、望ましくは0.1%以下である。

Si、Mnは、本発明において重要な元素である。これら元素は490MPa以下の低強度でありながら、本発明の要件であるポリゴナルフェライトと第二相からなる複合組織を得るために特定量含有させる必要がある。特にMnは圧延終了後の冷却中にフェライト、オーステナイト二相状態の温度領域を広げ、本発明の要件であるポリゴナルフェライトと第二相からなる複合組織を得やすくする効果があるので0.1%以上添加する。しかしながら、Mnは1.5%を超えて添加してもその効果が飽和するのでその上限を1.5%とする。

一方、Siは冷却中に鉄炭化物の析出を抑制する効果があるので0.01%以上添加するが、0.3%を超えて添加するとその効果が過度に作用しポリゴナルフェライトと第二相からなる複合組織得られなくなる。さらに0.3%を超えると化成処理性を劣化させる恐れがあるので、その上限を0.3%とする。また、Mn以外にSによる熱間割れの発生を抑制する元素が十分に添加されない場合に

は質量%で $Mn/S \geq 20$ となるMn量を添加することが望ましい。さらに、 $(Si + Mn)$ を1.5%を超えて添加すると強度が高くなりすぎ、加工性が劣化するので望ましくは、その上限を1.5%とする。

Pは、不純物であり低いほど望ましく、0.1%を超えて含有すると加工性や溶接性に悪影響を及ぼすので、0.1%以下とする。ただし、溶接性を考慮すると0.02%以下が望ましい。

Sは、熱間圧延時の割れを引き起こすばかりでなく、多すぎると穴抜け性を劣化させるA系介在物を生成するので極力低減させるべきであるが、0.03%以下ならば許容できる範囲である。ただし、ある程度の穴抜け性を必要とする場合は0.001%以下が望ましく、さらに高い穴抜けが要求される場合は、0.003%以下が望ましい。

Alは、溶鋼脱酸のために0.001%以上添加する必要があるが、コストの上昇を招くため、その上限を0.1%とする。また、あまり多量に添加すると、非金属介在物を増大させ伸びを劣化させるので望ましくは0.06%以下とする。さらに、BH量を増大させるためには0.015%以下が望ましい。

Nは、一般的にBH量を向上させるためには好ましい元素であるが、Nを0.006%を超えて添加すると時効劣化が激しくなるので0.006%以下とする。さらに、製造後二週間以上室温で放置した後、加工に供することを前提とする場合は時効性の観点から0.005%以下が望ましい。また、夏季の高温での放置や船舶での輸送時に赤道を越えるような輸出を考慮すると望ましくは0.003%未満である。

Bは、焼き入れ性を向上させ、本発明の要件であるポリゴナルフェライトと第二相からなる複合組織を得やすくする効果があるので必要に応じ添加する。ただし、0.0002%未満ではその効果を得るために不十分であり、0.002%を超えて添加するとスラブ割れが起こる。よって、Bの添加は、0.0002%以上、0.002%以下とする。

さらに、強度を付与するために0.2~1.2%のCu、0.1~0.6%のNi、0.05~1%のMo、0.02~0.2%のV、0.01~1%のCrから選択される析出強化元素または固溶強化元素の一種または二種以上を含有し

てもよい。いずれの元素についても、上記範囲よりも含有量が少ない場合、その効果を得ることができない。上記範囲よりも含有量が多い場合、効果は飽和し含有量が増加しても効果はさらに増加しない。

CaおよびREMは、破壊の起点となったり、加工性を劣化させる非金属介在物の形態を変化させて無害化する元素である。ただし、0.0005%未満添加してもその効果がなく、Caならば0.005%を超えて、REMならば0.02%を超えて添加してもその効果が飽和する。このため $Ca = 0.0005 \sim 0.005\%$ 、 $REM = 0.0005 \sim 0.02\%$ 添加することが望ましい。

なお、これらを主成分とする鋼にTi、Nb、Zr、Sn、Co、Zn、W、Mgを合計で1%以下含有しても構わない。しかしながらSnは熱間圧延時に疵が発生する恐れがあるので0.05%以下が望ましい。

次に、本発明の製造方法の限定理由について、以下に詳細に述べる。

本発明の熱延鋼板は、鑄造後の鋼片を熱間圧延した後に冷却する方法や、熱間圧延後の圧延材または熱延鋼板をさらに溶融めっきラインにて熱処理を施す方法、更にはこれらの鋼板に別途表面処理を施す方法によって製造される。

本発明の熱延鋼板の製造方法は、鋼片を熱間圧延することによって熱延鋼板とする方法であり、鋼片を圧延し粗バー（シートバーとも言う。）とする粗圧延工程と、粗バーを圧延して圧延材とする仕上げ圧延工程と、圧延材を冷却し熱延鋼板とする冷却工程と、を有する。

本発明において熱間圧延に先行する製造方法、すなわち鋼片の製造方法は特に限定するものではない。例えば、高炉、転炉や電炉等による溶製に引き続き、各種の2次精練で目的の成分含有量になるように成分調整を行い、次いで通常の連続鑄造、インゴット法による鑄造の他、薄スラブ鑄造などの方法で鑄造すればよい。原料にはスクラップを使用しても構わない。連続鑄造によって得たスラブの場合には高温鑄片のまま熱間圧延機に直送してもよいし、室温まで冷却後に加熱炉にて再加熱した後に熱間圧延してもよい。

鋼片の再加熱温度については特に制限はないが、1400℃以上であると、スケールオフ量が多量になり歩留まりが低下するので、再加熱温度は1400℃未満が望ましい。また、1000℃未満の加熱ではスケジュール上操業効率を著し

く損なうため、鋼片の再加熱温度は1000℃以上が望ましい。さらには、1100℃未満の加熱ではスケールオフ量が少なくスラブ表層の介在物をスケールと共に後のデスケーリングによって除去できなくなる可能性があるため、鋼片の再加熱温度は1100℃以上が望ましい。

熱間圧延工程は、粗圧延の工程と、この粗圧延の終了後の仕上げ圧延の工程と、を有するが、板厚方向の材質バラツキを抑えるためには仕上げ圧延開始温度を(A_{r3} 変態点温度+250℃)以上とする。仕上げ圧延開始温度の上限は特に定めがないが、1250℃を超えると仕上げ圧延終了温度が(A_{r3} 変態点温度+100℃)を超える恐れがあるために望ましくは1250℃以下である。仕上げ圧延開始温度を(A_{r3} 変態点温度+250℃)以上とするためには必要に応じて粗圧延終了から仕上圧延開始までの間または／および仕上圧延中に粗バーまたは圧延材を加熱する。

特に本発明のうちでも優れた破断延びを安定して得るためにはMnS等の微細析出を抑制することが有効である。通常、MnS等の析出物は1250℃程度の鋼片の再加熱で再固溶が起こり、後の熱間圧延中に微細析出する。従って、鋼片の再加熱温度を1150℃程度に制御しMnS等の再固溶を抑制できれば延性を改善できる。ただし、圧延終了温度を本発明の範囲にするためには粗圧延終了から仕上圧延開始までの間または／および仕上げ圧延中での粗バーまたは圧延材の加熱が有効な手段となる。この場合の加熱装置はどのような方式でも構わないが、トランスパース型であれば板厚方向に均熱できるのでトランスパース型が望ましい。

粗圧延終了と仕上げ圧延開始の間にデスケーリングを行う場合は、鋼板表面での高圧水の衝突圧 P (MPa) \times 流量 L (リットル/cm²) ≥ 0.0025 の条件を満たすことが望ましい。

鋼板表面での高圧水の衝突圧 P は以下のように記述される。(「鉄と鋼」1991 vol. 77 No. 9 p1450参照)

$$P \text{ (MPa)} = 5.64 \times P_0 \times V / H^2$$

ただし、

P_0 (MPa): 液圧力

V (リットル/ｍｉｎ) : ノズル流液量

H (ｃｍ) : 鋼板表面とノズル間の距離

流量 L は以下のように記述される。

$$L \text{ (リットル/ｃｍ}^2\text{)} = V / (W \times v)$$

ただし、

V (リットル/ｍｉｎ) : ノズル流液量

W (ｃｍ) : ノズル当たり噴射液が鋼板表面に当たっている幅

v (ｃｍ/ｍｉｎ) : 通板速度

衝突圧 $P \times$ 流量 L の上限は本発明の効果を得るためには特に定める必要はないが、ノズル流液量を増加させるとノズルの摩耗が激しくなる等の不都合が生じるため、 0.02 以下とすることが望ましい。

デスケーリングによって鋼板表面の最大高さ R_y が $15 \mu\text{m}$ ($15 \mu\text{m } R_y$, l (基準長さ: sampling length) 2.5mm , l_n (評価長さ: travelling length) 12.5mm) 以下となるように、表面のスケールを除去することができる。また、その後の仕上げ圧延はデスケーリング後に再びスケールが生成してしまうのを防ぐために5秒以内に行うのが望ましい。

また、粗圧延と仕上げ圧延の間にシートバーを接合し、連続的に仕上げ圧延をしてもよい。その際に粗バーを一旦コイル状に巻き、必要に応じて保温機能を有するカバーに格納し、再度巻き戻してから接合を行ってもよい。

仕上げ圧延は、当該成分系にて望ましいミクロ組織分率と主相と第二相の硬度比を得るためには圧延終了後に適度にフェライト変態を進行させてやる必要がある。最終段とその前段での圧下率の合計が 25% 以上の圧延を行う必要がある。最終段の圧下率が 1% 未満では、鋼板の平坦度が劣化し、 15% を超えるとフェライト変態が進行しすぎて望ましいポリゴナルフェライトと第二相の粒径比が 2.5 以上であるミクロ組織を得られないので最終段の圧下率は $1 \sim 15\%$ とする。最終段とその前段での合計圧下率の上限は特に設けないが圧延反力の設備的制約から 50% 以下である。

さらに、仕上げ圧延終了温度($F T$)を $A r_3$ 変態点温度以上($A r_3$ 変態点温度 $+100^\circ\text{C}$)以下とする。ここで $A r_3$ 変態点温度とは、例えば以下の計算式

により鋼成分との関係で簡易的に示される。

$$\text{すなわち } A r_3 = 910 - 310 \times \%C + 25 \times \%Si - 80 \times \%Mn_{eq}$$

ただし、 $Mn_{eq} = \%Mn + \%Cr + \%Cu + \%Mo + \%Ni / 2 + 10 (\%Nb - 0.02)$

または、B添加の場合、 $Mn_{eq} = \%Mn + \%Cr + \%Cu + \%Mo + \%Ni / 2 + 10 (\%Nb - 0.02) + 1$ である。

ここで、式中の $\%C$ 、 $\%Si$ 、 $\%Mn$ 、 $\%Cr$ 、 $\%Cu$ 、 $\%Mo$ 、 $\%Ni$ 、 $\%Nb$ は、各元素C、Si、Mn、Cr、Cu、Mo、Ni、Nbの鋼片中の含有量（質量％）を示す。

仕上げ圧延終了温度（FT）が $A r_3$ 変態点温度未満であると、 $\alpha + \gamma$ の二相域圧延となる可能性があり圧延後のフェライト粒に加工組織が残留し延性が劣化する恐れがあるので、 $A r_3$ 変態点温度以上とする。また、仕上げ圧延終了温度（FT）が（ $A r_3$ 変態点温度＋100℃）を超えると、圧延終了後のフェライト変態に必要な圧延によるひずみがオーステナイトの再結晶により緩和されてしまい最終的に目的とするミクロ組織が得られないので、仕上げ圧延終了温度（FT）は（ $A r_3$ 変態点温度＋100℃）以下とする。

仕上げ圧延終了後、 $A r_3$ 変態点温度未満 $A r_1$ 変態点温度以上の $\alpha + \gamma$ の二相温度域に1～15秒保持するが、この保持時間が1秒未満であるとフェライトーオーステナイトの二相分離が十分に進行せず、最終的に目的とするミクロ組織が得られない。ここで $A r_1$ 変態点温度とは、例えば以下の計算式により鋼成分との関係で簡易的に示される。すなわち

$$A r_1 = 830 - 270 \times \%C - 90 \times \%Mn_{eq}$$

一方、15秒を超えると、パーライトが生成し目的とするミクロ組織が得られない恐れがあるばかりでなく、通板速度が低下し生産性を著しく低下させるので、当該温度域での保持時間は1～15秒とする。この保持温度までの冷却は特に定めていないが、 $\alpha + \gamma$ の分離を促進するためには20℃/s以上の冷却速度で当該温度域に冷却することが望ましい。次に保持終了後、350℃まで100℃/sec以上の冷却速度で冷却し350℃未満で巻き取るが、100℃/sec未満の冷却速度では、パーライトが生成してしまい十分硬質な第二相が得られず目

的とするミクロ組織が得られないため、BH性を十分確保できない。従って、冷却速度は $100^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 以上とする。冷却速度の上限は特に定めることなく本発明の効果を得ることができるが、熱ひずみによる板そりが懸念されることから、 $200^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以下とすることが好ましい。

巻取温度は 350°C 以上では、時効後でも降伏点伸びを発生させずBH量を低下させないだけの可動転位を得るための硬度比 $1.5\sim 6$ が達成されないため、巻取温度は、 350°C 未満と限定する。さらに耐時効劣化という観点からは、 150°C 以下が望ましい。また、巻取温度の下限値は特に限定する必要はないが、コイルが長時間水濡れの状態にあると錆による外観不良が懸念されるため、 50°C 以上が望ましい。

熱間圧延工程終了後は必要に応じて酸洗し、その後インラインまたはオフラインで圧下率 10% 以下のスキンプスまたは圧下率 40% 程度までの冷間圧延を施しても構わない。

なお、鋼板形状の矯正や可動転位導入による延性の向上のためには 0.1% 以上 2% 以下のスキンプス圧延を施すことが望ましい。

酸洗後の熱延鋼板に亜鉛めっきを施すためには、亜鉛めっき浴中に浸漬し、必要に応じて合金化処理してもよい。

実施例

以下に、実施例により本発明をさらに説明する。

表2に示す化学成分を有するA～Kの鋼は、転炉にて溶製して、連続铸造後、直送もしくは再加熱し、粗圧延に続く仕上げ圧延で $1.2\sim 5.5\text{mm}$ の板厚にした後に巻き取った。ここで、表中の化学組成についての表示は質量%である。

表 2

鋼片 No.	化学組成 (単位: 質量%)								その他
	C	Si	Mn	P	S	Al	N	Si+Mn	
X1	0.071	0.06	1.21	0.011	0.001	0.031	0.0026	1.27	
X2	0.048	0.22	0.72	0.010	0.001	0.033	0.0038	0.94	Cu:0.29%, Ni:0.12%
X3	0.074	0.07	1.01	0.011	0.001	0.028	0.0027	1.08	B:0.0004%, Cr:0.08%
X4	0.051	0.04	0.98	0.009	0.001	0.031	0.0029	1.02	Mo:0.11%
X5	0.072	0.05	1.08	0.009	0.001	0.016	0.0030	1.13	V:0.08%
X6	0.066	0.05	1.23	0.008	0.001	0.024	0.0028	1.28	REM:0.0009%
X7	0.063	0.04	1.31	0.010	0.001	0.026	0.0024	1.35	Ca:0.0014%
X8	0.052	0.03	1.02	0.010	0.001	0.034	0.0038	1.05	Cr:0.61%
Y1	0.070	<u>1.02</u>	0.36	0.008	0.001	0.035	0.0041	1.38	
Y2	0.070	0.03	1.26	0.012	0.001	0.015	<u>0.0084</u>	1.29	
Y3	<u>0.210</u>	<u>1.51</u>	1.49	0.010	0.001	0.033	0.0036	<u>3.00</u>	
Y4	0.064	<u>0.89</u>	1.26	0.010	0.001	0.034	0.0038	<u>2.15</u>	

製造条件の詳細を表 3 に示す。ここで、“粗バー加熱”は粗圧延終了から仕上圧延開始までの間または／および仕上げ圧延中における、粗バーまたは圧延材の加熱を示しており、この加熱を行ったかどうかを有無で表している。“F T”は仕上げ圧延温度、“保持時間”とは $A r_3$ 変態点温度未満 $A r_1$ 変態温度以上の温度域での空冷時間を、“保持温度域～350℃での冷却速度”とは冷却時に保持温度域～350℃の温度域を通過する時の平均冷却速度を、“C T”とは巻取温度を示している。なお、“M T”とはランナウトテーブル中間温度計での測定温度であるが、本実施例では、“保持温度域～350℃での冷却”での冷却開始温度に相当する。

表 3 に示すように、実施例 3 では、粗圧延後に衝突圧 2.7 MPa、流量 0.001 リットル/cm² の条件でデスクーリングを施した。また実施例 8 では、亜鉛めっきを施した。

表 3 - 1

製造条件													
鋼片 No.	粗パ・ 加熱	仕上圧延 の入り側 温度(℃)	AR ₃ +250 (℃)	(最終段の圧下率) /(最終段とその前段 の圧下率合計)(%/%)	FT (℃)	AR ₃ (℃)	AR ₃ +100 (℃)	AR ₁ (℃)	MT# (℃)	保持 時間 (秒)	保持温度域～ 350℃での冷却速度 (℃/sec)	CT (℃)	備考
実施例 1	有	1100	1044	14/36	850	794	894	712	720	4.0	120	<150	
実施例 2	無	1100	1044	14/36	850	794	894	712	720	4.0	120	<150	
実施例 3	無	1100	1094	10/24	870	844	944	722	740	5.0	110	200	*1
実施例 4	無	1100	1059	10/24	870	809	909	714	720	5.0	110	200	
実施例 5	無	1100	1068	10/24	870	818	918	714	730	5.0	110	200	
実施例 6	有	1100	1053	10/24	870	803	903	713	730	5.0	110	200	
実施例 7	有	1100	1043	14/36	850	793	893	711	720	5.0	110	200	
実施例 8	有	1100	1038	14/36	850	788	888	710	720	5.0	110	200	*2
実施例 9	有	980	1044	14/36	850	794	894	702	710	4.0	120	<150	
実施例 10	有	1000	1044	14/36	850	794	894	702	710	4.0	120	<150	
実施例 11	有	1100	1038	14/36	850	788	888	710	740	1.5	100	250	
実施例 12	有	1100	1015	14/36	850	765	865	706	720	4.0	100	<150	
比較例 1	有	1100	1044	16/22	850	794	894	712	780	4.0	120	<150	
比較例 2	有	1100	1044	14/36	780	794	894	712	720	4.0	120	<150	
比較例 3	有	1100	1044	14/36	850	794	894	712	780	0.5	120	<150	
比較例 4	有	1100	1044	14/36	850	794	894	712	720	4.0	10	500	
比較例 5	有	1100	1044	18/36	850	794	894	702	710	4.0	120	<150	
比較例 6	無	1100	1136	14/36	890	886	986	749	750	4.0	120	<150	
比較例 7	無	1100	1038	14/36	850	788	888	710	720	4.0	120	<150	
比較例 8	有	1100	1014	10/26	875	764	864	751	760	5.0	110	400	

*1: 粗圧延後、衝突圧 2.7MPa、流量 0.001 リットル/cm² のデスケーリングを実施

*2: 亜鉛メッキ工程を通板

表 3-2

	ミクロ組織				機械的性質			BH性	
	ミクロ組織	第二相 体積分率(%)	硬度比	結晶 粒径比	YP (MPa)	TS (MPa)	E1 (%)	2%BH (MPa)	人工時効後 2%BH (MPa)
実施例 1	PF+M	10	3.7	2.7	295	461	36	79	78
実施例 2	PF+M	8	3.9	2.8	289	456	35	81	81
実施例 3	PF+B	13	2.9	2.9	288	416	35	68	66
実施例 4	PF+M	8	3.8	2.8	312	488	32	91	88
実施例 5	PF+B	12	3.2	2.9	290	442	34	80	77
実施例 6	PF+B	14	2.7	2.7	320	491	32	77	70
実施例 7	PF+M	9	3.8	3.0	320	460	35	88	86
実施例 8	PF+M	10	3.6	2.9	324	471	34	80	80
実施例 9	PF+M	9	3.8	2.8	293	470	34	71	65
実施例 10	PF+M	6	4.1	2.9	297	460	33	74	63
実施例 11	PF+B	16	2.6	1.9	316	466	33	61	62
実施例 12	PF+B	18	1.8	1.8	344	481	31	64	61
比較例 1	BF	100	1.0	—	322	456	33	58	56
比較例 2	加工 F+M	5	1.2	2.6	389	470	28	61	58
比較例 3	BF	100	1.0	—	318	460	31	60	55
比較例 4	PF+P	12	1.4	2.7	311	439	32	21	8
比較例 5	PF+B	5	4.0	1.4	320	460	31	55	45
比較例 6	PF+M	2	2.7	2.2	410	570	24	12	10
比較例 7	PF+M	11	3.6	2.6	303	465	34	76	36
比較例 8	PF+B+13% γ R	31	2.1	1.8	566	794	33	46	43

表中、 γ R は、残留オーステナイトを示す。

このようにして得られた薄鋼板を、発明を実施するための最良の形態にて述べた評価方法と同様にして、引張試験と人工時効後BH試験で評価を行った。さらに同様にしてマイクロ組織の調査、ポリゴナルフェライトおよび第二相の平均粒径の測定及び硬質第二相と主相であるポリゴナルフェライトとの硬度比の測定をおこない、その結果を表3に示す。

実施例1～12では、所定の量の鋼成分を含有し、そのマイクロ組織が主相であるポリゴナルフェライトと硬質第二相を有し、第二相の体積分率が3～20%で硬度比が1.5～6で粒径比が1.5以上である。この実施例1～12では、人工時効後BH量が60MPaを上回っており、時効後BH性に優れる加工用熱延鋼板が得られている。

上記以外の比較例1～8では、以下の理由によって本発明の範囲外である。

比較例1では、最終段の圧下率および最終段とその前段の合計圧下率が本発明請求項5の範囲外であるので、請求項1記載の目的とするマイクロ組織が得られず十分な人工時効後BH量が得られていない。

比較例2では、仕上げ圧延終了温度(FT)が本発明請求項5の範囲外であるので、請求項1記載の目的とするマイクロ組織が得られず人工時効後BH量が得られていない。

比較例3では、保持時間が本発明請求項5の範囲外であるので、請求項1記載の目的とするマイクロ組織が得られず十分な人工時効後BH量が得られていない。

比較例4では、保持温度～350℃の温度域での冷却速度と巻取温度(CT)が本発明請求項5の範囲外である。特に保持温度～350℃の温度域での冷却速度が100℃/sec未満であるためパーライトが生成している。このように請求項1記載の目的とするマイクロ組織が得られず十分な人工時効後BH量が得られていない。

比較例5では、最終段の圧下率が本発明請求項5の範囲外であるので、請求項1記載の目的とするマイクロ組織が得られず十分な人工時効後BH量が得られていない。

比較例6では、用いた鋼片Y1のSiの含有量が本発明請求項1の範囲外であるので請求項1記載の目的とするマイクロ組織が得られず十分な人工時効後BH量

が得られていない。

比較例 7 では、用いた鋼片 Y 2 の N の含有量が本発明請求項 1 の範囲外であるので請求項 1 記載の目的とするミクロ組織が得られているものの時効劣化が激しく十分な人工時効後 B H 量が得られていない。

比較例 8 では、用いた鋼片 Y 3 の C の含有量および S i が本発明請求項 1 の範囲外であり、かつ巻取り温度が本発明請求項 6 の範囲外であるので請求項 1 記載の目的とするミクロ組織が得られていない。

産業上の利用の可能性

この加工用熱延鋼板は、時効による B H 量の低下が少ないので安定して 6 0 M P a 以上の B H 量が得られるため 3 7 0 ~ 4 9 0 M P a 級の引張強度の鋼板であってもプレスによるひずみ導入と塗装焼き付け処理により 5 4 0 ~ 6 4 0 M P a 級鋼板を適用した場合と同等のプレス品強度を得ることができる。

このため、特に自動車の車体用部品などのように、軽量化を達成するためのゲージダウンの要求の高い工業製品用の鋼板として好適に利用できる。

請求の範囲

1. 加工用熱延鋼板であって、

質量%にて、

$C = 0.01 \sim 0.2\%$ 、

$Si = 0.01 \sim 0.3\%$ 、

$Mn = 0.1 \sim 1.5\%$ 、

$P \leq 0.1\%$ 、

$S \leq 0.03\%$ 、

$Al = 0.001 \sim 0.1\%$ 、

$N \leq 0.006\%$ 、

残部として、Fe及び不可避免の不純物を含有し、

そのミクロ組織が、主相であるポリゴナルフェライトと硬質第二相を有し、硬質第二相の体積分率が3～20%であり、硬度比（硬質第二相硬度／ポリゴナルフェライト硬度）が1.5～6であり、粒径比（ポリゴナルフェライト粒径／硬質第二相粒径）が1.5以上である。

2. 請求項1に記載の加工用熱延鋼板であって、

さらに、質量%にて、

$B = 0.0002 \sim 0.002\%$ 、

$Cu = 0.2 \sim 1.2\%$ 、

$Ni = 0.1 \sim 0.6\%$ 、

$Mo = 0.05 \sim 1\%$ 、

$V = 0.02 \sim 0.2\%$ 、

$Cr = 0.01 \sim 1\%$ 、

から選択される一種または二種以上を含有する。

3. 請求項1に記載の加工用熱延鋼板であって、

さらに、質量%にて、

$C a = 0.0005 \sim 0.005\%$ 、

$R E M = 0.0005 \sim 0.02\%$ 、

の一種または二種を含有する。

4. 請求項1に記載の加工用熱延鋼板であって、亜鉛めっきが施されている。

5. 加工用熱延鋼板の製造方法であって、

質量%にて、

$C = 0.01 \sim 0.2\%$ 、

$S i = 0.01 \sim 0.3\%$ 、

$M n = 0.1 \sim 1.5\%$ 、

$P \leq 0.1\%$ 、

$S \leq 0.03\%$ 、

$A l = 0.001 \sim 0.1\%$ 、

$N \leq 0.006\%$ 、

残部として、Fe及び不可避免的不純物を含有する鋼片を粗圧延することによって粗バーとする工程と、

最終段とその前段での圧下率の合計が25%以上かつ最終段の圧下率が1~15%であり、かつ終了温度が $A r_3$ 変態点温度以上($A r_3$ 変態点温度+100℃)以下の温度域である条件で、前記粗バーを仕上げ圧延し圧延材とする工程と、

圧延材を $A r_3$ 変態点温度未満 $A r_1$ 変態温度以上の温度域に1~15秒保持し、その後350℃まで100℃/sec以上の冷却速度で冷却して熱延鋼板とし、350℃未満で巻き取る工程と、を有する。

6. 請求項5に記載の加工用熱延鋼板の製造方法であって、

仕上げ圧延の開始温度を($A r_3$ 変態点温度+250℃)以上とする。

7. 請求項5に記載の加工用熱延鋼板の製造方法であって、

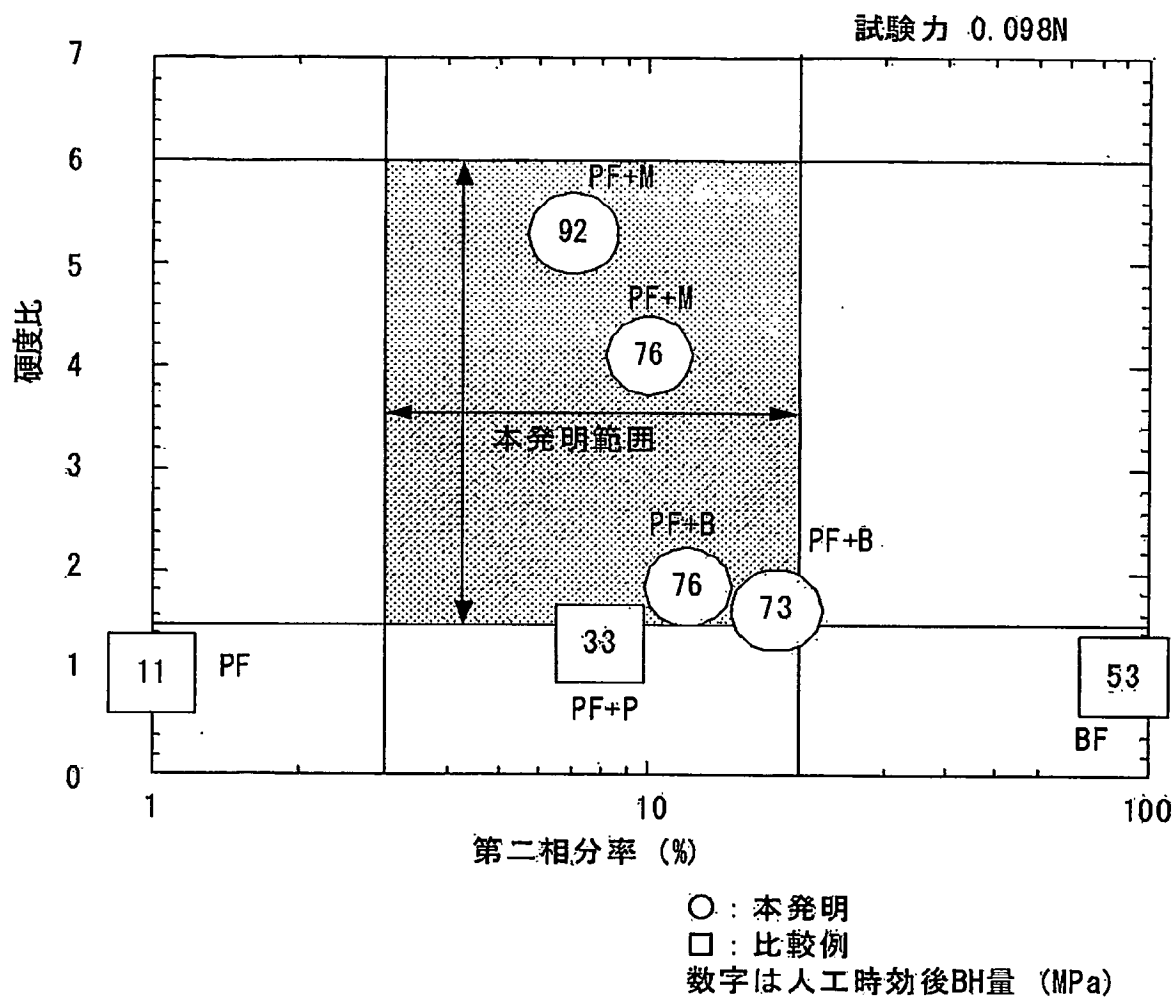
粗バーを仕上げ圧延する工程を開始するまでの間、および/または粗バーを仕

上げ圧延する工程中に粗バーまたは圧延材を加熱する。

8. 請求項 5 に記載の加工用熱延鋼板の製造方法であって、
鋼片を粗圧延する工程の終了時点から粗バーを仕上げ圧延する工程の開始時点までの間に、デスケーリングを行う。
9. 請求項 5 に記載の加工用熱延鋼板の製造方法であって、
得られた熱延鋼板を亜鉛めっき浴中に浸漬させて鋼板表面を亜鉛めっきする。
10. 請求項 9 に記載の加工用熱延鋼板の製造方法であって、
亜鉛めっき後、合金化処理する。

1/1

図1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014286

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C22C38/00, C22C38/06, C22C38/54, C21D9/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C22C38/00-60, C21D9/46-48

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2001-303186 A (Nippon Steel Corp.), 31 October, 2001 (31.10.01), Claims; examples & EP 1201780 A1 & KR 2022639 A & US 6589369 B2 & WO 01/81640 A1	1-4 5-10
A	JP 2000-309848 A (Nippon Steel Corp.), 07 November, 2000 (07.11.00), (Family: none)	1-10
A	JP 2002-129285 A (Nippon Steel Corp.), 09 May, 2002 (09.05.02), (Family: none)	1-10
A	JP 2002-226943 A (Kawasaki Steel Corp.), 14 August, 2002 (14.08.02), (Family: none)	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 December, 2004 (28.12.04)

Date of mailing of the international search report
01 February, 2005 (01.02.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C22C38/00, C22C38/06, C22C38/54, C21D9/46

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C22C38/00-60, C21D9/46-48

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2001-303186 A (新日本製鐵株式会社) 2001. 10. 31, 特許請求の範囲, 実施例 &EP 1201780 A1&KR 2022639 A &US 6589369 B2&WO 01/81640 A1	1-4 5-10
A	JP 2000-309848 A (新日本製鐵株式会社) 2000. 11. 07 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2002-129285 A (新日本製鐵株式会社) 2002. 05. 09 (ファミリーなし)	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28. 12. 2004

国際調査報告の発送日

01. 2. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 陽一

4K

9731

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-226943 A (川崎製鉄株式会社) 2002. 08. 14 (ファミリーなし)	1-10